CA1 EP 53073E07
Canada. EPS. APCD.
Report EPS 1-AP-73-7
STANDARD REFERENCE METHOD FOR THE MEASUREMENT OF
OXIDANTS (OZONE) IN THE ATMOSPHERE (CHEMILUMINESCENCE
METHOD). 1973.

CA 1 EP53073E07

E.C.C. 10 E.S. RESOURCE CENTRE

3 1761 05688535 3

Standard Reference Method for the Measurement of Oxidants (Ozone) in the Atmosphere (Chemiluminescence Method)

Earth Sciences Library

Report EPS 1-AP-73-7
Regulations, Codes, and Protocols

Air Pollution
Control Directorate
November 1973

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERVICE
REPORT SERIES

Reports pertaining to Regulations, Codes, and Protocols describe current legislation and administrative approaches favoured by the Environmental Protection Service.

Other categories in the EPS series include such groups as Policy and Planning; Economic and Technical Review; Technology Development; Surveillance; Briefs and Submissions to Public Inquiries; and Environmental Impact and Assessment.

Inquiries pertaining to Environmental Protection Service Reports should be directed to the Environmental Protection Service, Department of the Environment, Ottawa K1A 0H3, Ontario, Canada.

STANDARD REFERENCE METHOD FOR THE MEASUREMENT OF OXIDANTS (OZONE) IN THE ATMOSPHERE (CHEMILUMINESCENCE METHOD)

Air Pollution Control Directorate
Environmental Protection Service

Report EPS 1-AP-73-7
November 1973

Digitized by the Internet Archive
in 2025 with funding from
University of Toronto

https://archive.org/details/31761056885353

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
1	SCOPE	1
2	FIELD OF APPLICATION	1
3	PRINCIPLE	1
4	RANGE AND SENSITIVITY	1
5	INTERFERENCES	1
6	PRECISION AND ACCURACY	1
7	APPARATUS	2
8	REAGENTS	7
9	PROCEDURE	9
10	CALIBRATION	9
11	CALCULATIONS	11
12	NOTES ON PROCEDURE	12
REFERENCES		13

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1	DETECTOR	3
2	OZONE SOURCE	5
3	OZONE FLOW SYSTEM	6
4	ALL-GLASS MIDGET IMPINGER	8

1 SCOPE

The chemiluminescence emitted by the ozone–ethylene reaction is used to measure ozone concentrations found in ambient air. The wet-chemical potassium iodide method is used for calibration.

2 FIELD OF APPLICATION

This method covers the continuous determination of ozone concentrations normally found in ambient air. It represents a change in the applicable test method described previously (1).

3 PRINCIPLE

3.1 The determination of ozone is based on the gas-phase chemiluminescence from the reaction of ozone with ethylene, which produces light emission in the visible region (maximum at 440 nm). The light is detected by a photomultiplier tube and the resulting current is amplified and displayed (2, 3).

3.2 Calibration is carried out using an ozone source that has been standardized by means of the neutral potassium iodide method (1, 4).

4 RANGE AND SENSITIVITY

4.1 The range is from 3.9 μg ozone/m^3 to more than 1962 μg ozone/m^3 (0.002 ppm ozone to greater than 1 ppm ozone). The ratio parts per million is on a volume basis; the reference conditions for the concentration micrograms per cubic metre are 25 ^{o}C and 760 mm Hg.

4.2 The minimum detectable concentration is 3.9 μg ozone/m^3 (0.002 ppm ozone).

5 INTERFERENCES

Other oxidizing and reducing species such as peroxyacetyl nitrate, hydrogen peroxide, nitrogen dioxide, and sulphur dioxide that may be found in air do not interfere (3).

6 PRECISION AND ACCURACY

6.1 The standard deviation of repeated single measurements should not exceed 2% of the mean of the measurements at 1570 μg ozone/m^3 (0.8 ppm ozone).

6.2 The accuracy of the reference method is limited by the method of calibration. With the potassium iodide calibration method the accuracy is ± 7%.

7 APPARATUS

7.1 Detector Cell

Figure 1 is a drawing of a typical detector cell showing the flow paths of gases, the mixing zone, and the placement of the photomultiplier tube. Other flow paths, in which the air and ethylene streams meet at a point near the photomultiplier tube, are also allowable.

7.2 Air Flowmeter and Control

A device capable of measuring and controlling airflows between 0 and 1.5 l/min is required. The flow should remain constant to within ±3%.

7.3 Ethylene Flowmeter and Control

A device capable of measuring and controlling ethylene flows between 0 and 50 ml/min is required. At any flow in this range, the device should be capable of maintaining a constant flow rate within ±1 ml/min.

7.4 Air Inlet Filter

A Teflon membrane filter capable of removing all particles greater than 5 μm in diameter should be used.

7.5 Photomultiplier Tube

A high gain low dark current (not more than 1×10^{-9} A) photomultiplier tube having its maximum gain at about 430 nm is required. Tubes that are satisfactory are RCA 4507 and 8575 and EMI 9750, 9524, and 9536.

7.6 High Voltage Power Supply

The power supply should be capable of delivering up to 2000 V D.C.

7.7 Direct Current Amplifier

An amplifier capable of full-scale amplification of currents from 10^{-10} to 10^{-7} A is required; an electrometer is commonly used.

7.8 Recorder

An instrument capable of full-scale display of voltages from the D.C. amplifier is required. These voltages commonly are in the 1 mV to 1 V range.

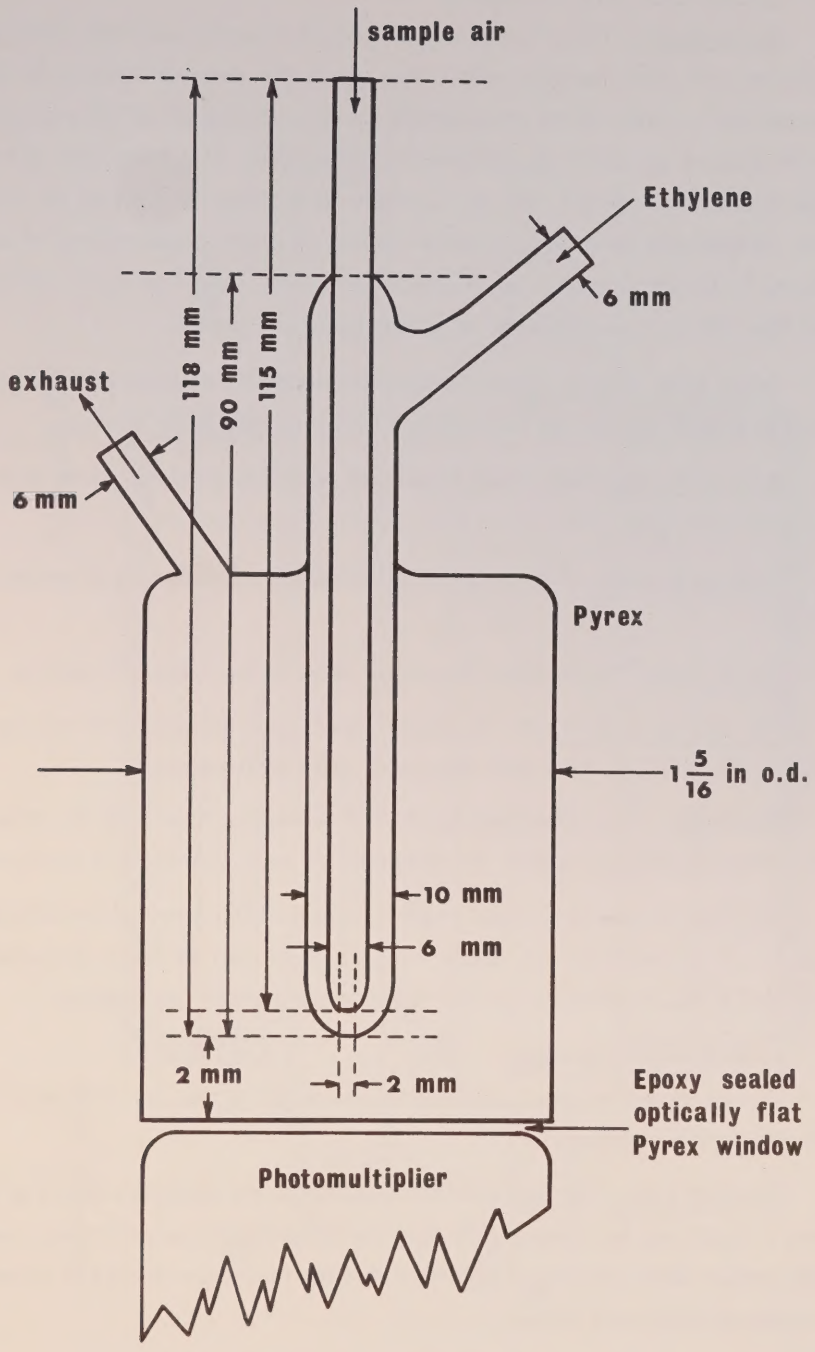

FIGURE 1 DETECTOR

7.9 Ozone Source and Flow System

7.9.1 Ozone Source. The ozone source consists of a quartz tube into which ozone-free air is introduced and then irradiated with a very stable low pressure mercury lamp (5). The level of irradiation is controlled by an adjustable aluminum sleeve which fits around the lamp. Ozone concentrations are varied by adjustment of this sleeve. At a fixed level of irradiation, ozone is produced at a constant rate. By carefully controlling the flow of air through the quartz tube, atmospheres are generated which contain constant concentrations of ozone. The levels of ozone in the test atmospheres are determined by the neutral potassium iodide method (see section 10). The ozone source is shown schematically in Figure 2.

7.9.2 Ozone Flow System. Figure 3 shows the peripheral equipment needed to provide a constant flow of clean air through the source. A list of the components follows.

7.9.2.1 Particulate filter. Any filter capable of removing particles greater than 5 μm in diameter is satisfactory (e.g. 7.4).

7.9.2.2 Diaphragm pump. The pump must be capable of delivering a constant flow of about 5 l/min.

7.9.2.3 Needle valve. This should be a precision valve with a micrometer setting.

7.9.2.4 Air cleanup system. Air is cleaned and dryed by passing it through a drier (e.g. $CaSO_4$), an ozone source to oxidize impurities, and a charcoal trap.

7.9.2.5 Flowmeter. Any flowmeter capable of measuring flow rates of about 5 l/min with an accuracy of ±2% is suitable. A rotameter or mass flowmeter is commonly used.

7.9.2.6 Manifold. A manifold is used to provide for the attachment of several instruments simultaneously. All tubing from the source must be clean glass or Teflon to prevent ozone losses. Commercially built ozone sources that function satisfactorily are available.

7.10 Apparatus for Calibration

The equipment necessary to assemble the sampling train for the potassium iodide method of calibration is as follows.

7.10.1 Sampling Lines. The line from the manifold to the absorbers should be Teflon or glass. Ozone is destroyed by contact with polyvinyl chloride tubing and rubber even after a conditioning period. Short sections of polyvinyl chloride tubing can be used to secure butt-to-butt connections of more inert tubing.

7.10.2 Flowmeter. This should be a glass rotameter capable of measuring gas flows of 0.5 – 3 l/min. It should be calibrated with a wet-test meter to ensure an accuracy of ±2%.

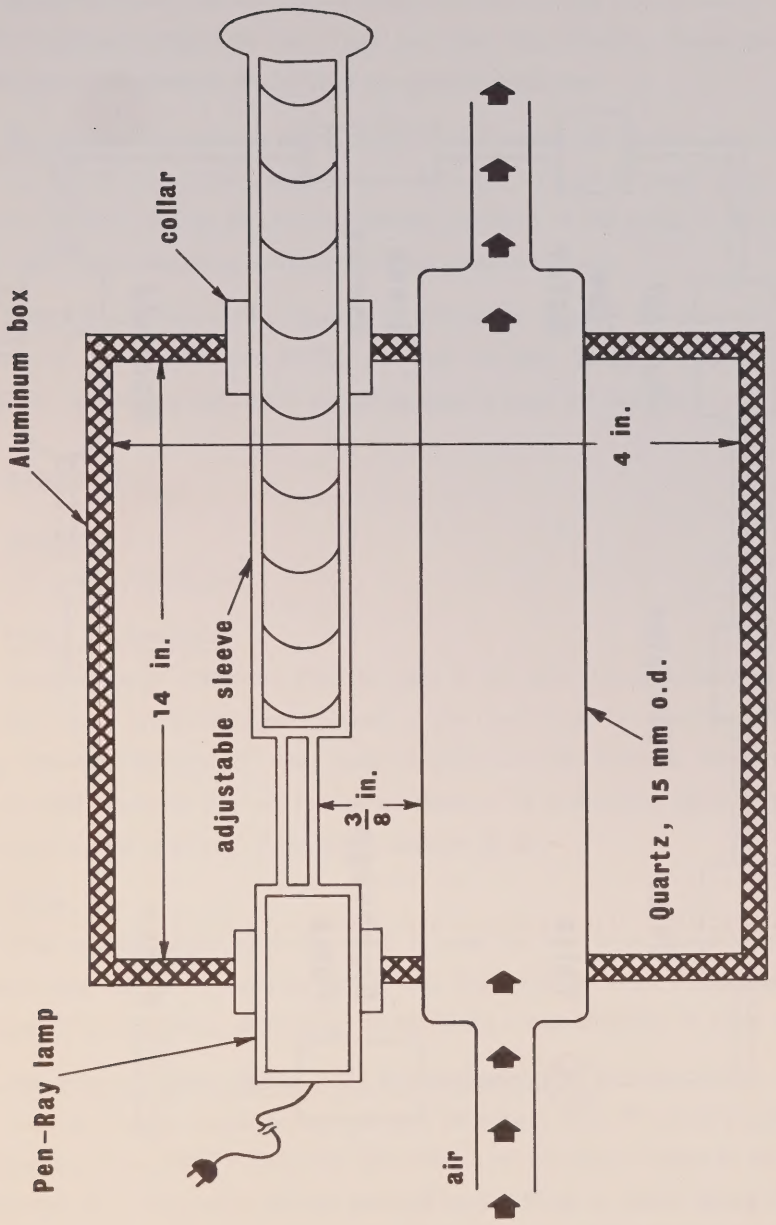

FIGURE 2 OZONE SOURCE

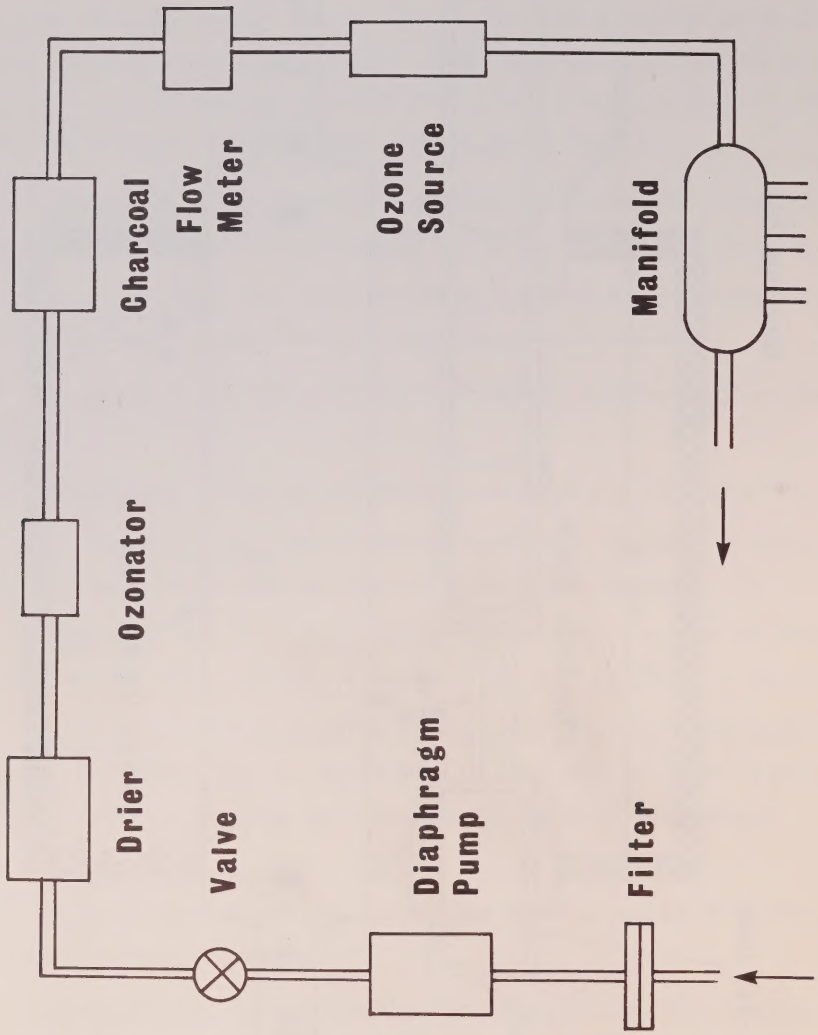

FIGURE 3 OZONE FLOW SYSTEM

7.10.3 Absorber. All-glass midget impingers graduated to 5 ml should be used (Figure 4). Fritted glass bubblers should not be used because they produce less iodine than do the midget impingers (6). Impingers should be kept clean and dust free. Cleaning should be done with laboratory detergent followed by rinsing with tap and distilled water.

7.10.4 Air Pump. Any suction pump capable of drawing the required sample flow for intervals of up to 30 min is satisfactory. It is desirable to have a needle valve or critical orifice for flow control. A trap should be installed upstream of the pump to protect against accidental flooding with absorbing solution and subsequent corrosion.

7.10.5 Spectrophotometer. Any laboratory instrument capable of accurately measuring the absorbance of the triiodide ion at 352 nm may be used. Stoppered cuvettes or tubes transparent in the near ultraviolet region should be used to hold the solutions.

8 REAGENTS

8.1 Ethylene

C.P. grade (minimum).

8.2 Purity of Chemicals

Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society (7), when such specifications are available. Reagents of other grades may be used provided they are first ascertained to be sufficiently pure to permit their use without lessening the accuracy of the determination (8, 9).

8.3 Water

High quality water must be used. It must be free from oxidants, particularly chlorine, which may not be removed by distillation. This criterion must be observed whether water is prepared by distilling, deionizing, or by using a combination of both techniques.

8.4 Absorbing Solution (1% KI in 0.1 M Phosphate Buffer)

Dissolve 13.6 g of potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4), 14.2 g of disodium hydrogen phosphate ($Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$), and 10.0 g of potassium iodide in sequence and dilute the mixture to 1 litre with double distilled water. Keep at room temperature for at least one day before use. Measure the pH and adjust to 6.8 ± 0.2 with NaOH or KH_2PO_4. This solution can be stored for several months in a glass-stoppered brown bottle at room temperature without deterioration. It should not be exposed to direct sunlight.

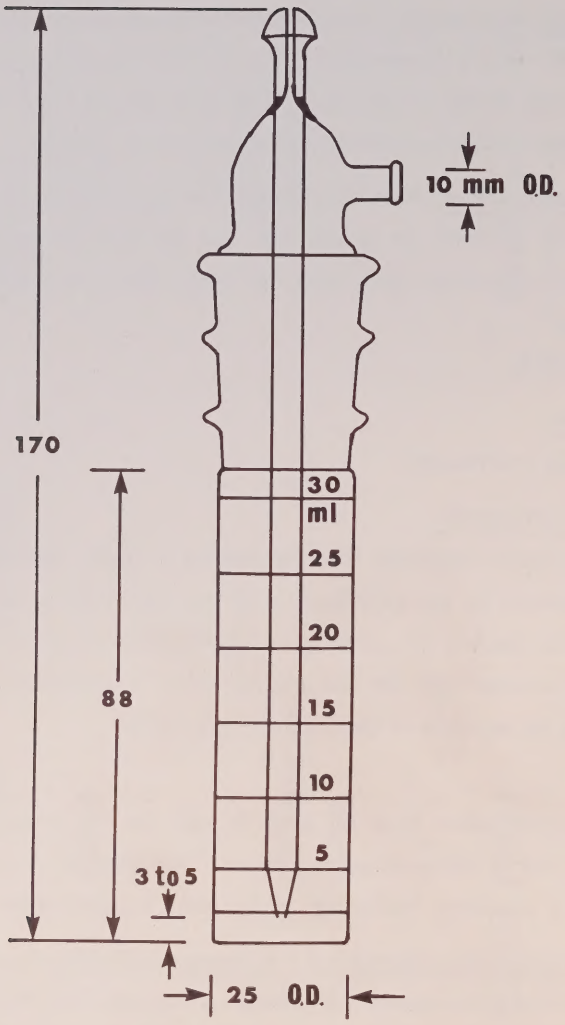

FIGURE 4 ALL–GLASS MIDGET IMPINGER

8.5 Stock Solution 0.025 M Iodine (0.05 N)

Dissolve 16 g of potassium iodide and 3.173 g of resublimed iodine successively and dilute the mixture to exactly 500 ml with double distilled water. Keep at room temperature at least one day before use. Standardize shortly before use against 0.025 sodium thiosulphate ($Na_2S_2O_3$). The sodium thiosulphate is standardized against primary standard biiodate ($KH(IO_3)_2$) or potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$).

8.5.1 0.001 M Iodine Solution. Pipette exactly 4.00 ml of the 0.025 M stock solution into a 100 ml low-actinic volumetric flask and dilute to the mark with absorbing solution. Protect from strong light. Discard after use in step 8.5.2.

8.5.2 Calibrating Iodine Solution. For calibration purposes, dilute exactly 4.00 ml of the 0.001 M iodine solution with absorbing solution just before use to 100 ml final volume. The final concentration of the calibrating solution is therefore 0.979 µl ozone/ml. The stoichiometry is approximated by the following reaction:

$$O_3 + 3KI + H_2O \rightarrow KI_3 + 2KOH + O_2$$

Discard this solution after use in step 10.1.2.

9 PROCEDURE

Instruments can be constructed from the components given here or may be purchased. If commercial instruments are used follow the specific instructions given in the manufacturer's manual. Calibrate the instrument as directed in section 10. Introduce samples into the system under the same conditions of pressure and flow rate as those used in calibration. By proper adjustments of zero and span controls, direct readings of ozone concentrations are possible.

10 CALIBRATION

10.1 KI Calibration Curve

10.1.1 Prepare a curve of absorbance of various iodine solutions against calculated ozone equivalents as follows. Add graduated amounts of calibrating solution up to 10 ml to a series of 10-ml volumetric flasks. Dilute to volume with absorbing reagent. Mix thoroughly and immediately read the absorbance of each at 352 nm against unexposed absorbing reagent as the reference.

10.1.2 Plot the absorbances obtained against the concentration of ozone in microlitres per 10 ml absorbing reagent.

μl ozone/10 ml = 0.979 x N

N = number of millilitres of calibrating solution

The plot follows Beer's Law. Draw the straight line that gives the best fit through the origin. Do not extrapolate beyond the highest concentration measured.

10.2 Instrument Calibration

10.2.1 Generation of Test Atmospheres. Assemble the ozone source as shown in Figure 2. The ozone concentration produced by the generator can be varied by changing the position of the adjustable sleeve. For calibration of ambient air analyzers, the ozone source should be capable of producing ozone concentrations in the range 0.05–0.5 ppm at a flow rate of at least 5 l/min. At all times, the airflow through the generator must be greater than the total flow required by the sampling system.

10.2.2 Sampling and Analysis of Test Atmospheres. Assemble the sampling train consisting of a rotameter, two midget impingers (Figure 4), trap (7.10.4), needle valve or critical orifice, and pump. Pipette exactly 10 ml of the absorbing solution into each of the midget impingers. Sample at a rate of 0.5–1 l/min for up to 30 min. The flow rate and the time of sampling should be adjusted to obtain a sufficiently large concentration of ozone in the absorbing solution. (About 10 min is required for a 0.5 ppm ozone concentration at a flow rate of 1 l/min.) Calculate the total volume of the air sample. Also measure the air temperature and pressure. Do not expose the absorbing reagent to direct sunlight. The test atmosphere from the manifold must be sampled simultaneously by both the potassium iodide sampling train and the instrument to be calibrated. Check assembled system for leaks. Record the instrument response at each concentration (usually six). Establish these concentrations by analysis, using the iodometric titration method as follows.

10.2.2.1 Blank. With the ozone lamp off, flush the system for several minutes to remove residual ozone. Draw air from the ozone-generating system through the sampling train at 0.5–3 l/min for up to 30 min. Immediately transfer the exposed solution to a clean 1 cm cell. Determine the absorbance at 352 nm against unexposed absorbing reagent as the reference. If the system blank gives an absorbance reading continue flushing the ozone generator system until no absorbance reading is obtained.

10.2.2.2 Test atmospheres. With the ozone lamp operating, equilibrate the system for about 10 min. Pipette 10 ml of absorbing reagent into each of the impingers and sample for up to 30

min in the concentration range desired for calibration. After sampling, transfer the solutions from the impingers to clean 1 cm cells. Determine the absorbance at 352 nm against unexposed absorbing reagent as the reference. Add the absorbances from two impingers in series. Read total micrograms ozone from the calibration curve (see 10.1.2). Calculate total volume of air sampled corrected to reference conditions of 25 °C and 760 mm Hg as follows:

$$V_R = V \times \frac{P}{760} \times \frac{298}{t + 273} \times 10^{-3}$$

V_R = volume of air at reference conditions, cubic metres

V = volume of air at sampling conditions, litres

P = barometric pressure at sampling conditions, millimetres Hg

t = temperature at sampling conditions, degrees centigrade

10^{-3} = conversion of litres to cubic metres

Calculate ozone concentration in parts per million as follows:

$$\text{ppm ozone} = \frac{\mu\text{g ozone}}{V_R} \times 5.10 \times 10^{-4}$$

10.2.3 Instrument Calibration Curve. Instrument response from the photomultiplier tube is ordinarily a current or voltage. Plot the current, or voltage if appropriate (y-axis), for the test atmospheres against ozone concentration as determined by the potassium iodide method in parts per million (x-axis).

11 CALCULATIONS

11.1 When a recorder is used which has been properly zeroed and spanned, ozone concentrations can be read directly.

11.2 When the D.C. amplifier is read directly, the reading must be converted to ozone concentrations with the instrument calibration curve (10.2.3).

11.3 Conversion between parts per million and micrograms per cubic metre is given by:

$$\text{ppm ozone} = \frac{\mu\text{g ozone}}{m^3} \times 5.10 \times 10^{-4}$$

12 NOTES ON PROCEDURE

12.1 When a commercially built instrument is used, operating parameters should be set according to the manufacturer's instructions. For instruments assembled from separate components, operating parameters such as sample and ethylene flow rates should be optimized for best performance (3).

12.2 It is advisable to hold the reaction cell and photomultiplier tube at a constant temperature for maximum stability. This can be achieved either by thermoelectric coolers, as in most commercial instruments, or by a thermostatted liquid circulation system.

12.3 The neutral buffered potassium iodide method has not been completely satisfactory because of certain problems of reproducibility among different laboratories (10). It is anticipated that a different method of calibration will replace the KI method in the near future. Possible alternative methods involve titration of ozone with known nitric oxide concentrations (11) and ultraviolet absorption measurement of ozone.

REFERENCES

1. Environmental Protection Service, Standard Reference Method for the Measurement of Total Oxidants in the Atmosphere (Iodometric Titration), Report EPS 1-AP-72-3, Air Pollution Control Directorate, Ottawa, Ontario (December 1972).

2. Nederbragt, G. W., Van Der Horst, A., and Van Duijn, J., "Rapid Ozone Determination Near An Accelerator", Nature, 206, 87 (1965).

3. Carroll, H., Dimitriades, B., and Ray, R. M., A Chemiluminescence Detector for Ozone Measurement, Bureau of Mines, Department of the Interior, R. I. 7650, Washington, D. C. (June 1972).

4. Byers, D. H., and Saltzman, B. E., "Determination of Ozone in Air by Neutral and Alkaline Iodide Procedures", J. Am. Hyg. Assoc., 19, 251 – 257 (1958).

5. Hodgeson, J. A., Stevens, R. K., and Martin, B. E., A Stable Ozone Source Applicable as a Secondary Standard for Calibration of Atmospheric Monitors. Vol. I, Edited by John W. Scales, Instrument Society of America, Pittsburgh, pp. 149 – 158 (1972).

6. Cohen, I. C., Smith, A. F., and Wood, R., "A Field Method for the Determination of Ozone in the Presence of Nitrogen Dioxide", Analyst, 93, 509 (1968).

7. American Chemical Society, Committee on Analytical Reagents, Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, 4th Edition, Washington, D. C. (1968).

8. Rosin, J., Reagent Chemicals and Standards with Methods of Testing and Assaying Them, 5th Edition, D. Van Nostrand Co. Inc., New York (1967).

9. Pharmacopeia of the United States of America, 18th Revision, Committee of Revision, United States Pharmacopeial Convention, Bethesda, Md. (1970).

10. Hodgeson, J. A., Baumgardner, R. E., Martin, B. E., and Rehme, K. A., "Stoichiometry in the Neutral Iodometric Procedure for Ozone by Gas-Phase Titration with Nitric Oxide", Anal. Chem., 43, 1123 (1971).

11. Quickert, N., and Dubois, L., Application of a Gas-Phase Dilution-Titration Apparatus to the Evaluation and Calibration of Nitrogen Oxide and Ozone Monitors, Progress Report, Chemistry Division, Air Pollution Control Directorate, Ottawa, Ontario, K1A 0H3 (July 1973).

UNIVERSITY OF TORONTO
INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

Les rap s décrivent les lignes de conduite législat de la protection de l'environnement.

Le Serv lanification; révision économique et techn xposés et mémoires découlant d'enquêtes p

Prière d'e ait aux rapports du Service à l'adresse su nent, Ministère de l'Environnement, OTTA

MÉTHODE DE RÉFÉRENCE NORMALISÉE POUR LE DOSAGE DES OXYDANTS (OZONE) DANS L'ATMOSPHÈRE (MÉTHODE PAR CHIMILUMINESCENCE)

Direction générale de la lutte contre la pollution atmosphérique
Service de la protection de l'environnement

Rapport EPS 1-AP-73-7
Novembre 1973

TABLE DES MATIÈRES

		PAGE
1	OBJET	1
2	DOMAINE D'APPLICATION	1
3	PRINCIPE	1
4	PORTÉE ET SENSIBILITÉ	1
5	INTERFÉRENCES	1
6	PRÉCISION ET EXACTITUDE	1
7	APPAREILS	2
8	RÉACTIFS	7
9	MODE OPÉRATOIRE	9
10	ÉTALONNAGE	9
11	CALCULS	11
12	REMARQUES SUR LA MÉTHODE	12
BIBLIOGRAPHIE		13

LISTE DES FIGURES

FIGURE		PAGE
1	DÉTECTEUR	3
2	SOURCE D'OZONE	5
3	CIRCUIT D'OZONE	6
4	MINI-IMPACTEUR EN VERRE	8

1 OBJET

La chimiluminescence émise par la réaction ozone — éthylène sert à mesurer les concentrations d'ozone dans l'air. On se sert de la méthode à l'iodure de potassium par voie humide pour l'étalonnage.

2 DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet de déterminer de façon continue les concentrations d'ozone normalement présentes dans l'air. Elle représente un changement dans la méthode applicable décrite antérieurement (1).

3 PRINCIPE

3.1 La détermination de l'ozone s'effectue par chimiluminescence en phase gazeuse à partir de la réaction de l'ozone avec l'éthylène, qui produit une émission de lumière dans le visible (maximum à 440 nm). La lumière est décelée par un tube photomultiplicateur et le courant qui en résulte est amplifié et enregistré (2, 3).

3.2 On effectue l'étalonnage à l'aide d'une source d'ozone normalisée au moyen de la méthode à l'iodure de potassium en milieu neutre (1, 4).

4 PORTÉE ET SENSIBILITÉ

4.1 On peut mesurer des concentrations de 3.9 μg d'ozone/m^3 à plus de 1962 μg d'ozone/m^3 (0.002 ppm d'ozone à plus de 1 ppm d'ozone). Les conditions de référence pour le calcul de la concentration en microgrammes par mètre cube sont de 25 °C et 760 mm de Hg.

4.2 La concentration minimale décelable est de 3.9 μg d'ozone/m^3 (0.002 ppm d'ozone).

5 INTERFÉRENCES

D'autres substances oxydantes et réductrices comme le nitrate de peroxyacétyle, le peroxyde d'hydrogène, le dioxyde d'azote et l'anhydride sulfureux que l'on peut trouver dans l'air ne créent pas d'interférence (3).

6 PRÉCISION ET EXACTITUDE

6.1 L'écart-type des mesures répétées ne doit pas dépasser 2% de la moyenne des mesures à 1570 μg d'ozone/m^3 (0.8 ppm d'ozone).

6.2 L'exactitude de la méthode de référence est limitée par la méthode d'étalonnage. L'exactitude de la méthode d'étalonnage à l'iodure de potassium est de ±7%.

7 APPAREILS

7.1 Détecteur

La figure 1 illustre un détecteur typique montrant le cheminement des gaz jusqu'à la zone de mélange et la position du tube photomultiplicateur. D'autres circuits où l'air et l'éthylène se rencontrent en un point, à proximité du tube photomultiplicateur, sont aussi acceptables.

7.2 Indicateur et régulateur du débit d'air

Il faut un appareil capable de mesurer et de régler le débit d'air entre 0 et 1.5 l/min. Le débit devrait être constant à ±3% près.

7.3 Indicateur et régulateur du débit d'éthylène

Il faut un appareil capable de mesurer et de régler le débit d'éthylène entre 0 et 50 ml/min. L'appareil devrait pouvoir maintenir le débit, quel qu'il soit, à un taux constant de ±1 ml/min près.

7.4 Filtre de l'entrée d'air

Il faut employer un filtre en Teflon capable d'enlever toutes les particules de diamètre supérieur à 5 μm.

7.5 Tube photomultiplicateur

Il faut un tube photomultiplicateur à courant d'obscurité faible (pas plus de 1×10^{-9} A) et à gain élevé dont le gain maximal est à 430 nm environ. Les tubes recommandés sont les RCA 4507 et 8575 et EMI 9750, 9524 et 9536.

7.6 Bloc d'alimentation à haute tension

La source d'énergie devrait pouvoir produire jusqu'à 2000 V en CC.

7.7 Amplificateur de courant continu

Il faut un amplificateur pouvant amplifier toute puissance de courant, de 10^{-10} à 10^{-7} A; on se sert habituellement d'un électromètre.

7.8 Enregistreur

Il faut un instrument capable d'enregistrer des tensions à partir de l'amplificateur de courant continu. Ces tensions se situent habituellement entre 1 mV à 1 V.

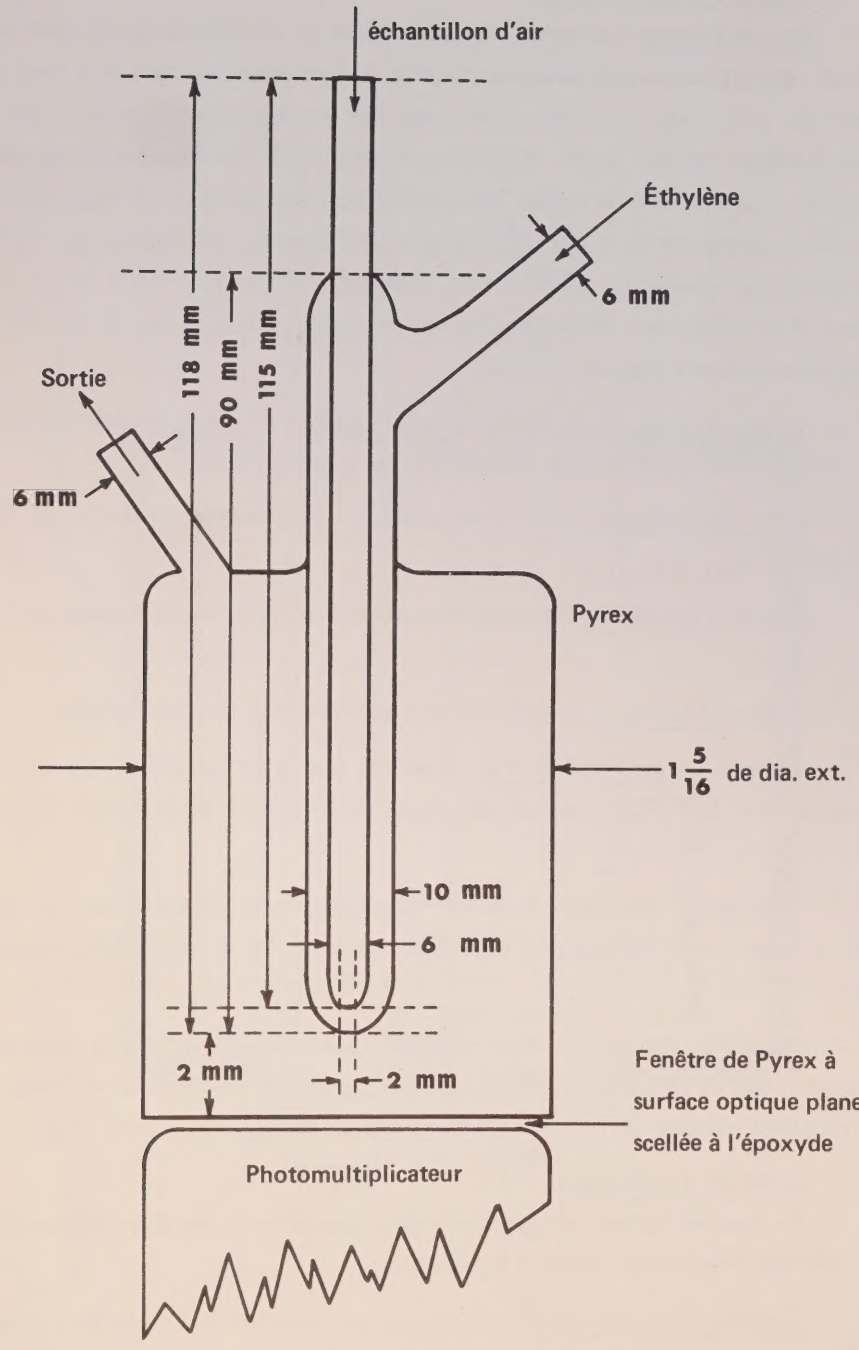

FIGURE 1 DÉTECTEUR

7.9 Source et circuit d'ozone

7.9.1 Source d'ozone. La source d'ozone consiste en un tube en quartz dans lequel on introduit de l'air sans ozone puis qu'on irradie à l'aide d'une lampe de mercure à basse pression très stable (5). L'intensité d'irradiation est réglée par un manchon d'aluminium qui s'ajuste autour de la lampe. On peut varier les concentrations d'ozone par l'ajustement du manchon. Pour un niveau fixe d'irradiation l'ozone est produite à un taux constant. Lorsque le débit d'air dans le tube de quartz est réglé avec soin, on peut produire des atmosphères qui contiennent des concentrations constantes d'ozone. Les concentrations d'ozone dans les atmosphères d'essai sont déterminées par la méthode à l'iodure de potassium (voir la section 10). La figure 2 illustre schématiquement la source d'ozone.

7.9.2 Circuit d'ozone. La figure 3 montre le matériel auxiliaire nécessaire pour obtenir un débit constant d'air pur à l'entrée. Voici la liste des divers dispositifs.

7.9.2.1 Filtre à particules. Tout filtre pouvant recueillir les particules de diamètre supérieur à 5 μm (ex. 7.4).

7.9.2.2 Pompe à membrane. La pompe doit pouvoir apporter un débit constant d'environ 5 l/min.

7.9.2.3 Robinet à pointeau. Celui-ci doit être précis et muni d'un micromètre.

7.9.2.4 Système de purification d'air. L'air est purifié et asséché en passant dans un desséchant (comme le $CaSO_4$), une source d'ozone pour oxyder les impuretés et un piège à charbon.

7.9.2.5 Débitmètre. On peut se servir d'un débitmètre pouvant mesurer un débit d'environ 5 l/min avec une marge d'exactitude de ±2%. On se sert habituellement d'un rotamètre.

7.9.2.6 Collecteur. On se sert d'un collecteur pour rattacher plusieurs instruments en même temps. Tous les conduits rattachés à la source doivent être en verre ou en Teflon afin de prévenir les pertes d'ozone. On trouvera sur le marché des sources d'ozone efficaces.

7.10 Appareils d'étalonnage

Le matériel suivant est nécessaire pour assembler un montage d'échantillonnage pour la méthode d'étalonnage à l'iodure de potassium.

7.10.1 Conduit d'échantillonnage. Les conduits du collecteur aux absorbeurs doivent être en Teflon ou en verre. L'ozone est détruit lorsqu'il entre en contact avec des tubes en chlorure de polyvinyle ou en caoutchouc, même après que ces derniers aient subi une période de conditionnement. On peut toutefois employer de courtes sections de tubes en chlorure de polyvinyle pour relier bout-à-bout des sections de tubes plus inertes.

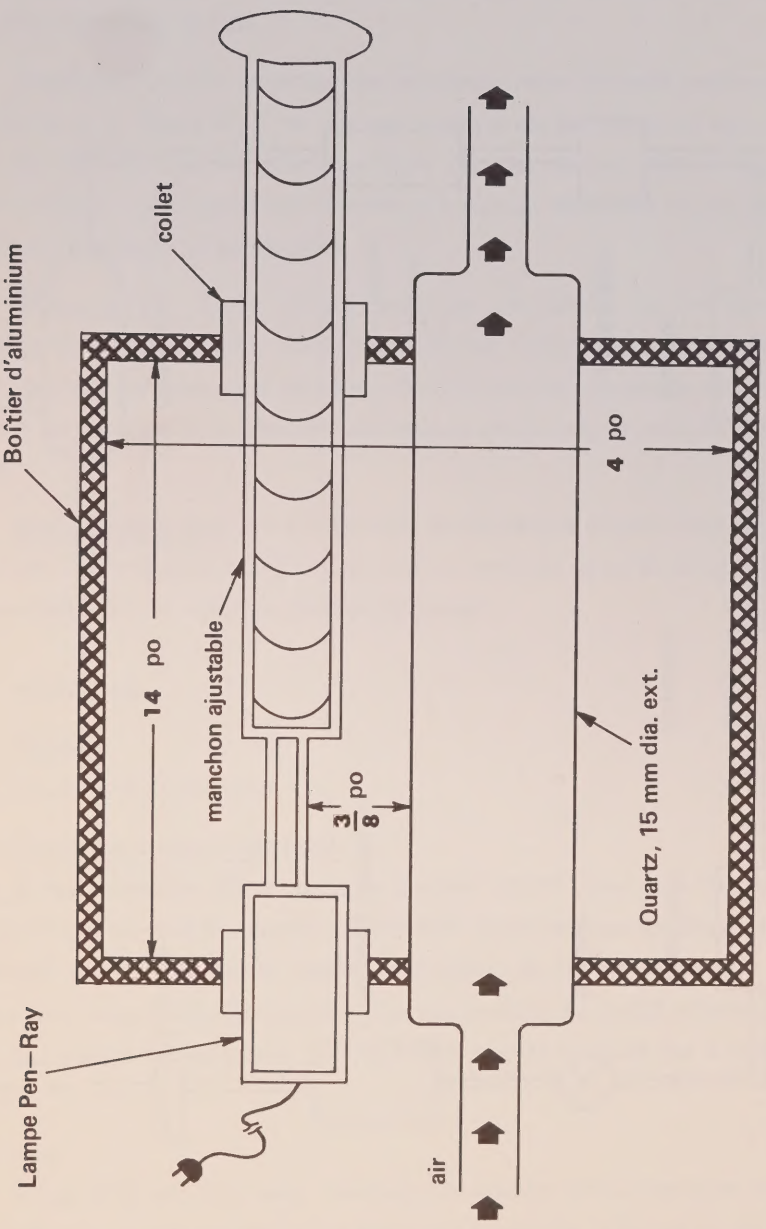

FIGURE 2 SOURCE D'OZONE

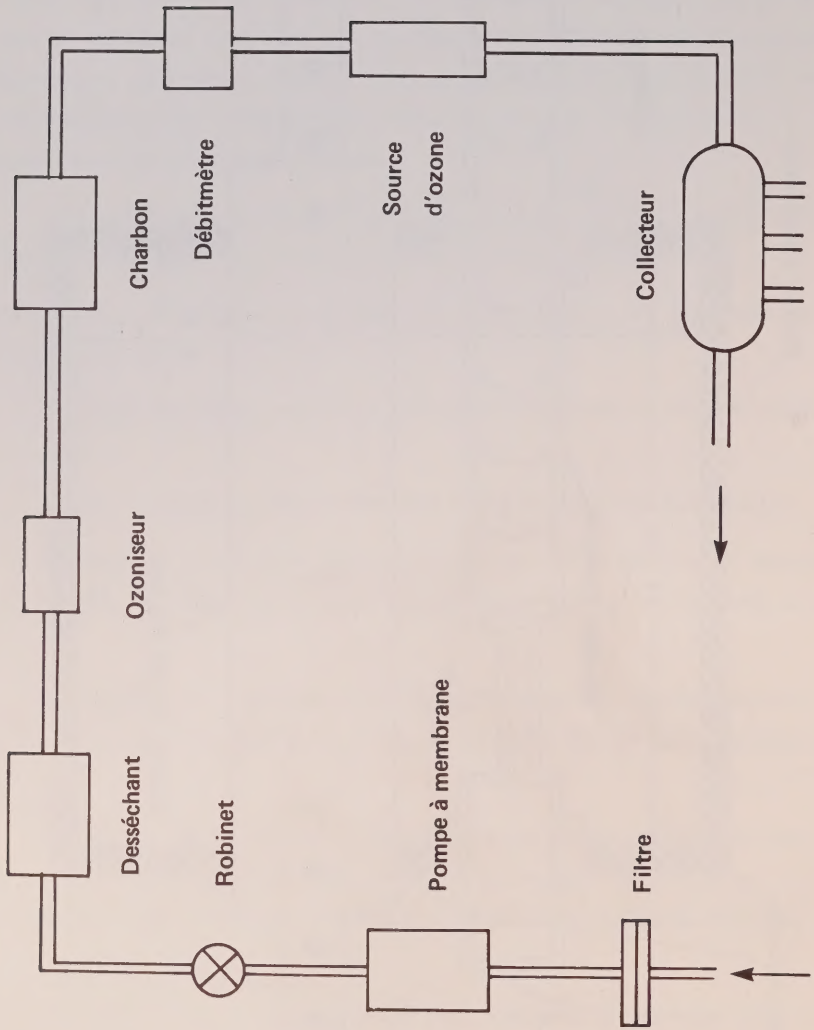

FIGURE 3 CIRCUIT D'OZONE

7.10.2 Débitmètre. Celui-ci doit être capable de mesurer des débits de gaz de 0.5 à 3 l/min. Il doit être étalonné au moyen d'un compteur à gaz par voie humide (wet-test meter), ce qui garantit une exactitude de ±2%.

7.10.3 Absorbeur. On doit employer des mini-impacteurs fabriqués entièrement de verre et gradués aux 5 ml (v. figure 4). Il ne faut pas employer des barboteurs en verre fritté, car ils produisent moins d'iode que les mini-impacteurs (6). Ces derniers doivent être propres et exempts de poussière. Le lavage devrait être effectué avec un détersif de laboratoire, suivi d'un rinçage à l'eau du robinet et à l'eau distillée.

7.10.4 Pompe à air. Toute pompe aspirante permettant de maintenir le débit recommandé pendant des intervalles allant jusqu'à 30 min. Il est préférable de régler le débit au moyen d'un robinet à pointeau ou d'un orifice. On doit installer une trappe entre la solution et la pompe afin de protéger cette dernière des retours accidentels de solution et de corrosion subséquente.

7.10.5 Spectrophotomètre. Tout instrument de laboratoire pouvant mesurer précisément l'absorbance de l'ion tri-iodure à 352 nm. On doit se servir de cuves et de tubes transparents, munis de bouchons, dans la région du proche ultraviolet.

8 RÉACTIFS

8.1 Éthylène

Qualité C.P. (minimum).

8.2 Pureté des produits chimiques

Il faut employer des produits de qualité "réactif" pour tous les essais. À moins d'indications contraires, tous les réactifs doivent être conformes aux spécifications du Comité sur les réactifs analytiques de la société américaine de chimie (ACS) (7) lorsque ces spécifications sont disponibles. On peut employer des produits de qualité inférieure après s'être assuré que leur pureté est suffisante pour que leur emploi ne nuise pas à la précision des mesures (8, 9).

8.3 Eau

L'eau doit être très pure, exempte d'oxydants, particulièrement de chlore qui résiste à la distillation. L'observation de ce critère est essentielle, que l'eau ait été préparée par distillation, déionisation ou une combinaison des deux méthodes.

8.4 Solution absorbante (1% KI dans un tampon phosphate 0.1 M)

Dissoudre, dans l'ordre, 13.6 g de phosphate diacide de potassium (KH_2PO_4),

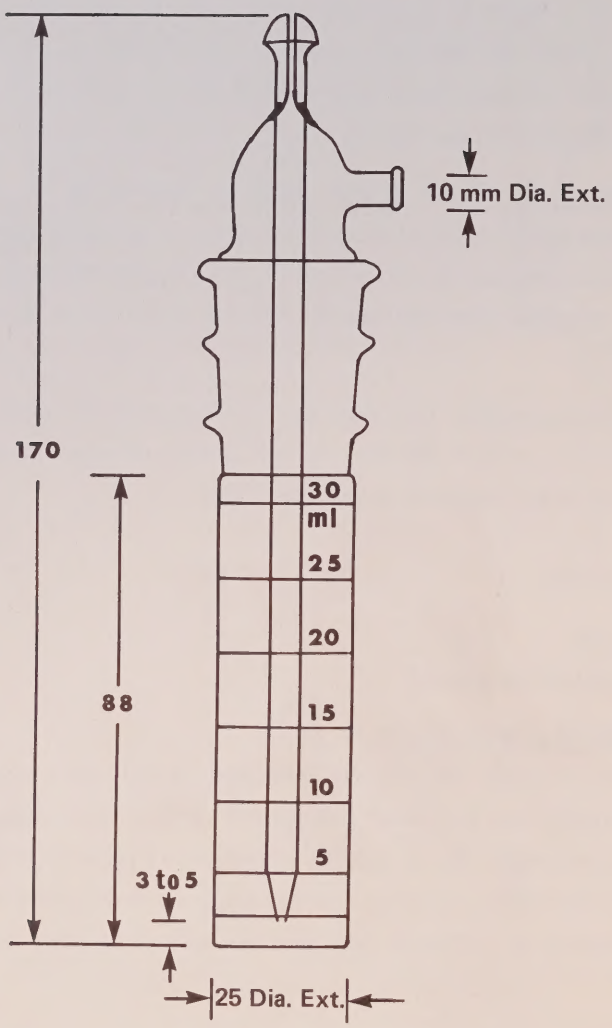

FIGURE 4 MINI-IMPACTEUR EN VERRE

14.2 g de phosphate acide de sodium ($Na_2HPO_4.12H_2O$), et 10.0 g d'iodure de potassium; diluer le mélange jusqu'à 1 litre avec de l'eau bidistillée. Garder la solution à la température de la pièce pendant au moins une journée avant de s'en servir. Mesurer le pH et l'ajuster à 6.8 ± 0.2 avec du NaOH ou du KH_2PO_4. On peut entreposer cette solution pendant plusieurs mois, sans risque de détérioration, dans une bouteille brune à bouchon de verre, à la température de la pièce. On recommande de ne pas l'exposer directement aux rayons solaires.

8.5 Solution mère d'iode 0.025 M (0.05 N)

Dissoudre successivement 16 g d'iodure de potassium et 3.173 g d'iode resublimé; diluer le mélange à 500 ml exactement avec de l'eau distillée. Garder la solution à la température de la pièce pendant au moins une journée avant de l'employer. Peu avant usage, titrer avec du thiosulphate de sodium 0.025 ($Na_2S_2O_3$), lui-même titré avec une solution étalon de bi-iodate ($KH(IO_3)_2$) ou de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$).

8.5.1 Solution d'iode 0.001 M. Pipetter exactement 4.00 ml de la solution mère 0.025 M dans une fiole jaugée de 100 ml à faible transparence; diluer jusqu'au trait au moyen de la solution absorbante. Mettre à l'abri de la lumière vive. Jeter après usage à l'étape 8.5.2.

8.5.2 Étalonnage de la solution d'iode. Juste avant l'usage, diluer exactement 4.00 ml de la solution d'iode 0.001 M, avec la solution absorbante, jusqu'à un volume final de 100 ml. La concentration finale équivaut à 0.979 μl d'ozone/ml d'après la réaction suivante:

$$O_3 + 3KI + H_2O \rightarrow KI_3 + 2KOH + O_2$$

Jeter la solution après usage à l'étape 10.1.2.

9 MODE OPÉRATOIRE

On peut acheter les instruments ou les assembler à partir des composants mentionnés. Si on les achète il faut suivre les directives du fabricant. Étalonner les instruments selon la section 10. On doit doser les échantillons dans les mêmes conditions de pression et de débit que lors de l'étalonnage. En réglant correctement le zéro et le contrôle d'étalonnage, on peut lire directement les concentrations d'ozone.

10 ÉTALONNAGE

10.1 Courbe d'étalonnage du KI

10.1.1 Préparer une courbe d'absorbance de diverses solutions d'iode avec les équivalents d'ozone déterminés suivants: ajouter des quantités mesurées croissantes de la solution

d'étalonnage jusqu'à 10 ml à une série de fioles jaugées de 10 ml. Diluer au trait avec la solution d'absorbant. Bien mélanger et lire immédiatement l'absorbance de chacun à 352 nm, avec, comme référence, la solution d'absorbant.

10.1.2 Tracer les valeurs d'absorbance obtenues en fonction de la concentration d'ozone en microlitres par 10 ml de solution d'absorbant.

μl ozone/10 ml = 0.979 x N

N = nombre de millilitres de solution d'étalonnage.

La courbe suit la loi de Beer. Tracer, à partir de l'origine, une droite qui passe par le plus grand nombre de points. Ne pas extrapoler au-delà de la plus grande concentration.

10.2 Étalonnage des appareils

10.2.1 Production d'atmosphères d'essai. Assembler la source d'ozone comme l'indique la figure 2. La concentration d'ozone produite par le générateur peut être modifiée en changeant la position du manchon ajustable. Pour calibrer des analyseurs d'air, la source d'ozone devrait pouvoir produire des concentrations de l'ordre de 0.05 à 0.5 ppm à un débit d'au moins 5 l/min. Le débit d'air du générateur doit toujours être plus grand que le débit total nécessaire pour l'échantillonnage.

10.2.2 Échantillonnage et dosage des atmosphères d'essai. Assembler le système d'échantillonnage composé d'un rotamètre, de deux mini-impacteurs (figure 4), d'un piège (7.10.4), d'un robinet à pointeau ou d'un orifice et d'une pompe. Pipetter exactement 10 ml de la solution d'absorbant dans chacun des mini-impacteurs. Échantillonner au taux de 0.5 à 1 l/min jusqu'à 30 min. Le débit et le temps d'échantillonnage devraient être ajustés pour obtenir une concentration d'ozone suffisamment grande dans la solution d'absorbant. (Il faut environ 10 min pour obtenir une concentration d'ozone de 0.5 ppm à un débit de 1 l/min.) Calculer le volume total de l'échantillon d'air. Mesurer également la température et la pression de l'air. Il ne faut pas exposer la solution d'absorbant aux rayons du soleil. L'atmosphère d'essai du collecteur doit être échantillonné en même temps par le système d'échantillonnage à l'iodure de potassium et par l'instrument à calibrer. Vérifier s'il n'y a pas de fuites dans le système assemblé. Enregistrer la réponse de l'instrument pour chaque concentration (six habituellement). Doser ces concentrations, en utilisant la méthode de titrage iodométrique suivante.

10.2.2.1 Essai à blanc. Une fois la lampe à l'ozone éteinte, rincer le système pendant plusieurs minutes pour enlever tout résidu d'ozone. Tirer l'air du générateur d'ozone dans le circuit d'échantillonnage à 0.5–3 l/min pendant environ 30 min. Mettre immédiatement la

solution exposée dans une cellule propre de 1 cm. Déterminer l'absorbance à 352 nm avec, comme référence, une solution d'absorbant non exposée. Si le système à blanc donne une lecture d'absorbance, continuer de rincer le générateur d'ozone jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucune lecture d'absorbance.

10.2.2.2 Atmosphères d'essai. Faire fonctionner la lampe à l'ozone et équilibrer le système pendant 10 min environ. Pipetter 10 ml de solution absorbante dans chacun des impacteurs et échantillonner pendant 30 min aux concentrations nécessaires pour l'étalonnage. Après l'échantillonnage, mettre la solution dans des cellules propres de 1 cm. Déterminer l'absorbance à 352 nm, la solution absorbante servant de référence. Ajouter les absorbances des deux impacteurs. Faire la lecture du nombre total de microgrammes d'ozone à partir de la courbe d'étalonnage (v. 10.1.2). Calculer le volume total d'air échantillonné, corrigé aux conditions de référence de 25 °C et de 760 mm de Hg:

$$V_R = V \times \frac{P}{760} \times \frac{298}{t + 273} \times 10^{-3}$$

V_R = volume d'air aux conditions de référence, en mètres cubes

V = volume d'air aux conditions d'échantillonnage, en litres

P = la pression barométrique aux conditions d'échantillonnage, en millimètres de mercure

t = température aux conditions d'échantillonnage, en degrés centigrades

10^{-3} = conversion des litres en mètres cubes

Calculer la concentration d'ozone en parties par million:

$$\text{ppm ozone} = \frac{\mu g \text{ ozone}}{V_R} \times 5.10 \times 10^{-4}$$

10.2.3 Courbe d'étalonnage des appareils. Le signal du tube photomultiplicateur est habituellement un courant ou une tension. Tracer une courbe du courant, ou de la tension selon le cas (axe y), pour les atmosphères d'essai, en fonction de la concentration d'ozone déterminée par la méthode à l'iodure de potassium, en parties par million (axe x).

11 CALCULS

11.1 On peut lire directement les concentrations d'ozone grâce à un enregistreur dont on a préalablement ajusté le zéro et le degré d'amplification.

11.2 Lorsqu'on fait la lecture directement de l'amplificateur à courant continu, celle-ci doit être convertie en concentrations d'ozone au moyen de la courbe d'étalonnage des instruments (10.2.3).

11.3 La conversion des parties par million aux microgrammes par mètre cube est obtenue de la façon suivante aux conditions de référence, soit 25 °C et 760 mm Hg:

$$\text{ppm ozone} = \frac{\mu\text{g ozone}}{\text{m}^3} \times 5.10 \times 10^{-4}$$

12 REMARQUES SUR LA MÉTHODE

12.1 Lorsqu'on se sert d'un appareil commercial, il faut suivre les directives du fabricant. Dans le cas des instruments assemblés à partir de divers composants, il faut régler les paramètres comme le débit d'éthylène et de l'échantillon de façon à obtenir les meilleurs résultats possibles (3).

12.2 Il est souhaitable de garder la cellule de réaction et le tube photomultiplicateur à une température constante si l'on veut conserver une stabilité maximale. On peut y arriver au moyen de refroidisseurs thermoélectriques, comme dans la plupart des instruments commerciaux, ou au moyen d'un système de circulation d'un liquide dont la température est réglée par thermostat.

12.3 La méthode à l'iodure de potassium en milieu neutre, tamponné, n'est pas entièrement satisfaisante à cause des difficultés de reproduction dans divers laboratoires (10). On s'attend à ce qu'une autre méthode d'étalonnage remplace la méthode au KI dans un avenir rapproché. Comme solution de rechange, on pense par exemple, au titrage de l'ozone avec des concentrations connues d'oxyde nitrique (11) et aux mesures d'absorption de l'ozone dans l'ultra-violet.

BIBLIOGRAPHIE

1. Service de la protection de l'environnement, Méthode uniforme de référence pour la mesure des oxydants totaux présents dans l'atmosphère (le titrage iodométrique) Rapport EPS 1-AP-72-3, Direction générale de la lutte contre la pollution atmosphérique, Ottawa, Ontario (décembre 1972).

2. Nederbragt, G.W., Van Der Horst, A., et Van Duijn, J., "Rapid Ozone Determination Near An Accelerator", Nature, 206, 87 (1965).

3. Carroll, H., Dimitriades, B., et Ray, R.M., A Chemiluminescence Detector for Ozone Measurement, Bureau of Mines, Department of the Interior, R. I. 7650, Washington, D.C. (June 1972).

4. Byers, D.H., et Saltzman, B.E., "Determination of Ozone in Air by Neutral and Alkaline Iodide Procedures", J. Am. Hyg. Assoc., 19, 251–257 (1958).

5. Hodgeson, J.A., Stevens, R.K., et Martin, B.E., A Stable Ozone Source Applicable as a Secondary Standard for Calibration of Atmospheric Monitors. Vol. I, Edited by John W. Scales, Instrument Society of America, Pittsburgh, pp. 149–158 (1972).

6. Cohen, I.C., Smith, A.F., et Wood, R., "A Field Method for the Determination of Ozone in the Presence of Nitrogen Dioxide", Analyst, 93, 509 (1968).

7. American Chemical Society, Committee on Analytical Reagents, Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, 4th Edition, Washington, D.C. (1968).

8. Rosin, J., Reagent Chemicals and Standards with Methods of Testing and Assaying Them, 5th Edition, D. Van Nostrand Co. Inc., New York (1967).

9. Pharmacopeia of the United States of America, 18th Revision, Committee of Revision, United States Pharmacopeial Convention, Bethesda, Md. (1970).

10. Hodgeson, J.A., Baumgardner, R.E., Martin, B.E., et Rehme, K.A., "Stoichiometry in the Neutral Iodometric Procedure for Ozone by Gas-Phase Titration with Nitric Oxide", Anal. Chem., 43, 1123 (1971).

11. Quickert, N., et Dubois, L., Application of a Gas-Phase Dilution-Titration Apparatus to the Evaluation and Calibration of Nitrogen Oxide and Ozone Monitors, Progress Report, Chemistry Division, Air Pollution Control Directorate, Ottawa, Ontario, K1A 0H3 (July 1973).

Environnement Canada
Protection de l'environnement

Environment Canada
Environmental Protection

Méthode de référence normalisée pour le dosage des oxydants (ozone) dans l'atmosphère (méthode par chimiluminescence)

Règlements, codes et accords
Rapport EPS 1-AP-73-7

Direction générale de la lutte contre la pollution atmosphérique
novembre 1973